

# 化学键的物理概念

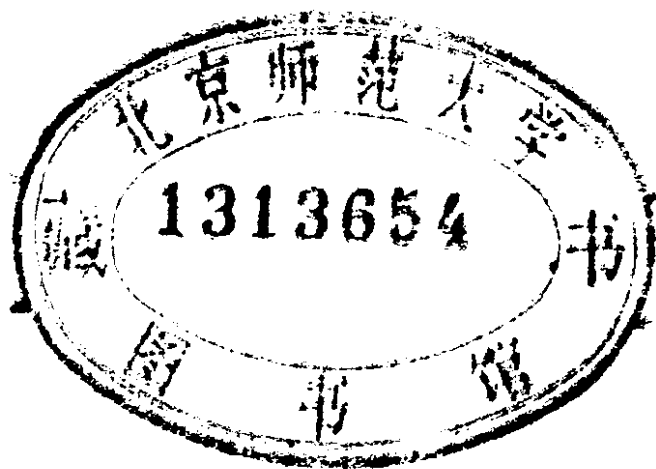
郑能武 张鸿烈 赵维蓉

安徽科学技术出版社

# 化学键的物理概念

郑能武 张鸿烈 赵维蓉

14/10/86



安徽科学技术出版社

责任编辑：刘海山  
封面设计：陈乐生

## 化学键的物理概念

郑能武 张鸿烈 赵维蓉

\*

安徽科学技术出版社出版

(合肥市跃进路1号)

安徽省新华书店发行 安徽新华印刷厂印刷

\*

开本：850×1168 1/32 印张：8.75 字数：213,000

1985年8月第1版 1985年8月第1次印刷

印数：1—2,150

统一书号：13200·69 定价：2.80元

# 前 言

化学键理论是一个相当重要的课题，受到所有化学工作者以及和化学有关的其他工作者的普遍关注。目前，量子化学理论已深入到化学的各个领域，初学者往往可能被繁多的数学吸引了注意力而忽视其物理概念。为此，我们从物理图象角度，着重阐明键的本质和化学键与反应性的关系，以便读者有可能较快地了解化学键理论的基本状况。我们相信，作为一本入门书，它会引起大学化学专业的学生、研究生以及有关同志的兴趣。

全书共分六章：共价键、金属键、离子键、配位键、分子间力、化学键和反应性。限于篇幅，原子轨道和原子性质的量子理论未纳入本书。

承蒙中南矿冶学院张祥麟教授和中国科学技术大学近代化学系有关同志审阅了全部书稿，在此深表感谢。

由于作者水平有限，书中难免有不妥甚至错误之处，敬请读者批评指正。

郑能武 张鸿烈 赵维蓉

1983年12月于合肥

# 目 录

<b>第一章 共价键</b> .....	1
1-1 引 言 .....	1
1-1-1 定态薛定谔方程 .....	1
1-1-2 常用的三个近似物理模型 .....	2
1-1-3 多电子体系完全波函数的反对称性 .....	5
1-1-4 包含时间的薛定谔方程 .....	7
1-1-5 能量表示式 .....	8
1-2 价键理论的量子力学基础 .....	8
1-2-1 氢分子的薛定谔方程 .....	8
1-2-2 变分函数的选择 .....	9
1-2-3 两种能量状态 .....	10
1-2-4 和能量状态相对应的波函数 .....	12
1-2-5 $H_{11}$ 、 $H_{12}$ 和 $S_{12}$ 三项积分的意义 .....	13
1-2-6 能量曲线的含意 .....	17
1-2-7 电子的完全波函数 .....	19
1-2-8 处理 $H_2$ 分子体系引出的结论 .....	21
1-3 杂化、价态和共振 .....	23
1-3-1 杂化和价态的概念 .....	23
1-3-2 杂化轨道函数 .....	26
1-3-3 杂化轨道之间的夹角 .....	28
1-3-4 $s-p$ 等性杂化 .....	29
1-3-5 $d-s-p$ 等性杂化 .....	35
1-3-6 杂化轨道图形 .....	36

1-3-7	轨道的成键能力 .....	37
1-3-8	不等性杂化 .....	39
1-3-9	杂化类型和轨道空间指向之间的关系 .....	40
1-3-10	轨道性质和键性质间的联系 .....	43
1-3-11	共振 .....	49
1-4	价键理论的要点小结 .....	51
1-5	价层电子对互斥理论 .....	52
1-6	分子轨道法的基本原理 .....	56
1-6-1	分子轨道法的基本假设 .....	57
1-6-2	LCAO-MO法对 $H_2^+$ 的处理 .....	60
1-6-3	同核双原子分子 .....	65
1-6-4	异核双原子分子 .....	72
1-6-5	多原子分子 .....	77
1-7	休克尔(Hückel) $\pi$ 电子理论和共轭分子 .....	82
1-7-1	问题的提出 .....	82
1-7-2	休克尔分子轨道法 .....	83
1-7-3	共轭类别 .....	89
1-7-4	共轭分子的性质 .....	90
1-8	缺电子化合物和多中心键 .....	93
	参考资料 .....	94
<b>第二章</b>	<b>金属键</b> .....	<b>96</b>
2-1	金属键的自由电子理论 .....	97
2-1-1	经典的自由电子理论 .....	97
2-1-2	索末菲的自由电子量子理论 .....	100
2-2	金属的能带理论 .....	105
2-2-1	紧密束缚近似法 .....	106
2-2-2	自由电子近似法 .....	109
2-2-3	能带理论的应用 .....	114
2-3	金属的价键理论 .....	126

参考资料 .....	130
<b>第三章 离子键</b> .....	131
3-1 离子键的特性和静电作用力的本质 .....	131
3-2 离子晶体的晶格能 .....	132
3-2-1 晶格能的理论计算 .....	132
3-2-2 波恩-哈伯(Born-Haber)循环 .....	138
3-2-3 晶格能的应用 .....	139
3-3 离子的极化 .....	143
参考资料 .....	151
<b>第四章 配位键</b> .....	152
4-1 配位化合物中的价键理论 .....	153
4-2 配位场理论(LFT) .....	159
4-2-1 晶体场模型 .....	159
4-2-2 用分子轨道理论处理配位键 .....	179
4-2-3 在新的领域中配位键理论的应用 .....	196
参考资料 .....	198
<b>第五章 分子间力</b> .....	199
5-1 范德华 Van der Waals力 .....	199
5-1-1 偶极间的静电力(葛生力) .....	199
5-1-2 诱导力(德拜力) .....	201
5-1-3 色散力(伦敦力) .....	203
5-1-4 选择性分子间力 .....	208
5-1-5 范德华力与物质性质的关系 .....	208
5-2 氢键 .....	210
5-2-1 氢键 .....	210
5-2-2 氢键对化合物性质的影响 .....	216
参考资料 .....	218
<b>第六章 化学键和反应性</b> .....	219
6-1 势能面 .....	219

6-2 有机共轭分子的反应性 .....	224
6-2-1 静态理论 .....	225
6-2-2 定域理论 .....	231
6-2-3 前线轨道理论 .....	235
6-2-4 各种反应性理论及其指标的比较 .....	242
6-3 分子轨道的对称性与反应机理 .....	246
6-3-1 前线轨道理论 .....	247
6-3-2 分子轨道对称守恒原理 .....	259
6-3-3 分子轨道能级转化图 .....	268
参考资料 .....	271



# 第一章 共价键

## 1-1 引言

有几个贯穿全章的问题，我们集中在引言里加以叙述。

### 1-1-1 定态薛定谔(Schrödinger)方程

保守体系是一个和外界不发生能量交换的体系。因而，体系的总能量是守恒的。

对于一个宏观的保守体系，我们可以很明确地用下式来描述它的能量特征：

$$E = T + V = \text{常数} \quad (1-1)$$

式中 $E$ 代表体系的总能量； $T$ 代表体系质点的总动能； $V$ 代表体系的势能函数。(1-1)式的意义是体系的总能量等于体系的动能与势能之和，而且总能量是一个与时间无关的常数。

通常把分子、原子、原子核和电子等叫做微观粒子。处于稳定状态的原子、分子可以看作是一个微观的保守体系。如何描述定态原子或分子这样的微观体系呢？量子力学的处理方法是把经典力学中的力学量换成相应的线性厄米特 (Hermite) 算符。与(1-1)式相对应有

$$H = T + V \quad (1-2)$$

式中 $T$ 和 $V$ 分别称为动能算符和势能算符； $H$ 称为哈密顿(Hamilton)算符，它是体系的总能量算符，也是我们经常要碰到的一个非常重要的算符。

将体系的总能量算符作用于体系的波函数，则可建立如下形式的定态薛定谔方程：

$$[\mathbf{T} + \mathbf{V}]\Psi = E\Psi \quad (1-3)$$

或者  $H\Psi = E\Psi \quad (1-4)$

方程式(1-4)是描述定态原子、分子体系中粒子运动规律的基本方程，也是量子力学中最重要、最基本的方程之一。

由于(1-4)式是总能量算符  $H$  的本征方程，所以从根本上来说，定态薛定谔方程是一个能量方程，有一系列的分立的能量值  $E_i$  和与之对应的一系列  $\Psi_i$  能满足方程(1-4)。能量值  $E_i$  称为算符  $H$  的本征值，相应的波函数  $\Psi_i$  称为算符  $H$  的本征函数。体系所处的状态正是通过一组对应的  $\Psi_i$  和  $E_i$  来描述的。

原则上说，方程(1-4)是可以求解的。但是，由于原子、分子体系中粒子运动的多样性和粒子间相互作用的复杂性，要精确地写出体系的定态薛定谔方程，本身就不是一件容易的事，所以精确地求解目前则是不可能的(除了个别的体系外)。因此，需要运用近似使问题的处理简化。

## 1-1-2 常用的三个近似物理模型

### 1. 波恩-奥本海默(Born-Oppenheimer)近似

就一个分子体系而言，假定体系里有  $N$  个核和  $n$  个电子，在忽略了某些相互作用的小项(比如自旋相互作用等)之后，体系的总哈密顿量可以写成如下形式：

$$\begin{aligned} H_{\text{总}}(1, 2, \dots, N; 1, 2, \dots, n) \\ = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \sum_A^N M_A^{-1} \nabla_A^2 - \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \sum_p^n \nabla_p^2 - \\ \sum_A^N \sum_p^n e^2 Z_A r_{Ap}^{-1} + \sum_{p < q}^n e^2 r_{pq}^{-1} + \sum_{A < B}^N e^2 Z_A Z_B r_{AB}^{-1} \end{aligned} \quad (1-5)$$

式中  $M_A$ 、 $m$  分别代表核  $A$  和电子的质量； $e$  代表电子的电荷； $Z_A e$

代表核A的电荷； $r_{Ap}$ 、 $r_{pq}$ 和 $r_{AB}$ 均代表下角标所示的两个粒子之间的距离； $\nabla_A^2$ 和 $\nabla_p^2$ 分别是A核和p电子的拉普拉斯算符； $h$ 为普朗克常数。对指标A和B的求和是对核进行的，而对指标p和q的求和是对电子进行的。

(1-5)式中的第一项是核的动能算符，第二项是电子的动能算符，第三项是电子和核的吸引势能项，第四、五项分别是电子-电子、核-核之间的排斥势能项。

于是，整个体系的薛定谔方程为：

$$H_{\text{总}}(1, 2, \dots, N; 1, 2, \dots, n)\Psi(1, 2, \dots, N; 1, 2, \dots, n) = E\Psi(1, 2, \dots, N; 1, 2, \dots, n) \quad (1-6)$$

式中 $\Psi(1, 2, \dots, N; 1, 2, \dots, n)$ 是所有粒子的总波函数； $E$ 是总能量。由于每一个粒子需要三个笛卡尔坐标描写，因此，(1-6)式将是一个包含 $3N + 3n$ 个变量的偏微分方程，这样，问题就显得非常复杂。

由于核的质量比电子的质量大上千、上万倍，核的运动比电子的运动缓慢得多，电子能迅速地及时地调整自身随核运动的位置，所以，电子的瞬时运动好象是围绕着静止的核场进行的一样。这样，就允许我们把电子的运动和核的运动分离开来，分别地独立地加以考虑。于是，分子体系的总波函数被视为电子和核的波函数的乘积。这种分离电子和核运动的近似方法是波恩-奥本海默于1927年首次提出来的，因此称之为波恩-奥本海默近似。

波恩-奥本海默近似引入的误差是非常小的。在计算 $H_2^+$ 的电子能量时，误差约为0.02%。在 $H_2$ 场合，算出的离解能的绝对误差小于100焦耳/摩尔，大约是总离解能的0.03%。

在有关化学键的问题中，感兴趣的是电子的运动。有了波恩-奥本海默近似之后，我们得到了一个简化了的、可用来描述电子在固定的、静止的核场中运动的薛定谔方程：

$$\begin{aligned}
 H_{\text{电子}}(1, 2, \dots, n)\Psi(1, 2, \dots, n) \\
 = \varepsilon\Psi(1, 2, \dots, n)
 \end{aligned}
 \tag{1-7}$$

因为和化学键相关联的只是电子波函数问题，本书以下叙述中将省略 $H$ 算符的下标——“电子”二字。

## 2. 多电子体系中的独立电子模型

即使分离了电子和核的运动，但在处理多电子体系的轨道运动时仍遇到困难。因为电子和电子的排斥势能项里包含了 $r_{pq}^{-1}$ 形式的算符，算符 $r_{pq}^{-1}$ 是电子 $p$ 和电子 $q$ 瞬时坐标的函数；由于 $r_{pq}^{-1}$ 的存在，使我们难以分离变量，求解薛定谔方程。因此，还需要把多电子问题近似成单电子问题加以处理。

如果把体系中每一个电子看成是在其它电子和核所形成的平均势场中独立地运动的话，那么，单电子的哈密顿算符及波函数就只与一个电子的坐标相关联。这样， $n$ 个电子的体系的总哈密顿算符 $H$ 可以写成单电子哈密顿算符 $H_i(i)$ 之和，总轨道波函数可写成 $n$ 个单电子波函数的乘积。即

$$\begin{aligned}
 H &= \sum_i H_i(i) \\
 \Psi(1, 2, \dots, n) &= \psi_1(1)\psi_2(2)\cdots\psi_n(n) \\
 &= \prod_{i=1}^n \psi_i(i)
 \end{aligned}
 \tag{1-8}$$

单电子波函数 $\psi_i(i)$ 被称为轨道，满足单电子薛定谔方程：

$$H_i(i)\psi_i(i) = \varepsilon_i\psi_i(i)$$

这样，多电子问题的求解被分解为 $n$ 个分立的单电子薛定谔方程的求解，问题就简单多了。

运用轨道乘积求多电子体系总轨道波函数的近似方法叫单电子近似方法。其实质是一种独立电子的物理模型。

## 3. 分离轨道运动和自旋运动

我们知道，电子除了轨道运动之外还有自旋运动。电子的自旋只能采取顺、逆时针两个相反的方向，即自旋量子数 $m_s$ 只能

取值  $+\frac{1}{2}$  和  $-\frac{1}{2}$ 。为了描述单电子自旋状态，量子力学相应地引入两个自旋函数—— $\alpha$  和  $\beta$ 。 $\alpha$  表示  $+\frac{1}{2}$  的电子自旋态； $\beta$  表示  $-\frac{1}{2}$  的自旋态。

一个完整的描述电子运动状态的波函数应当能同时反映出电子所处的轨道运动状态和自旋运动状态。那么，应当怎样表达电子的完整波函数呢？由于电子的轨道运动和自旋运动之间的相互作用比较小，忽略这种相互作用在一般的量子化学课题中并不致于带来很大的误差。因此，又一次允许人们使用近似方法去分离电子的轨道运动和自旋运动，即把考虑自旋在内的电子波函数写成两个独立的部分——轨道函数和自旋函数的乘积。

对于单个电子来说，电子的完全波函数  $\psi_{\text{完全}}$  可写成如下形式：

$$\psi_{\text{完全}} = \psi_i(i)\alpha(i) \text{ 或者 } \psi_{\text{完全}} = \psi_i(i)\beta(i) \quad (1-9)$$

乘积  $\psi_i(i)\alpha(i)$  或  $\psi_i(i)\beta(i)$  被称为自旋轨道。

### 1-1-3 多电子体系完全波函数的反对称性

对于单电子来说，用(1-9)式来描述它的运动状态，虽然是近似的，但却是完备的。

对于多电子体系，我们把电子的完全波函数表示成轨道函数和自旋函数两部分的乘积是否同样完备了呢？不妨以双电子体系为例来回答这个问题。

假定双电子体系的完全波函数可用下式描述：

$$\Psi(1, 2) = \psi_1(1)\alpha(1)\psi_1(2)\beta(2) \quad (1-10)$$

在此，我们任意地指定电子1占据自旋轨道  $\psi_1\alpha$ ，电子2占据  $\psi_1\beta$ 。但是，电子的基本特性之一是它们的不可分辨性。因此，通过置换电子得到

$$P_{12}\Psi(1, 2) = \psi_1(2)\alpha(2)\psi_1(1)\beta(1) \quad (1-11)$$

它同样能描述体系电子所处的状态。 $P_{12}$  是置换算符； $P_{12}$  作用于  $\Psi(1, 2)$ ，表示电子1和电子2的全部坐标进行交换。

对于双电子体系，通过置换电子，我们可以得到  $2!$  个象(1-10)和(1-11)式那样的乘积波函数。推而广之，如果  $n$  个电子体系，则可通过置换电子得到  $n!$  个类似的乘积波函数。这是电子的不可分辨性所决定的。

如果问题仅仅涉及电子的不可分辨性的话，那么取  $n!$  个乘积波函数的线性组合将能很好地描述体系的状态了。事实告诉我们：在轨道理论中，电子还必须遵守泡利(Pauli)原理。这就要求电子的完全波函数必须是反对称的。换句话说，必须按反对称原理来线性组合  $n!$  个乘积函数，方能得到描述体系状态的完备的电子波函数。

对于双电子体系

$$\Psi(1, 2) = \psi_1(1)\alpha(1)\psi_1(2)\beta(2) - \psi_1(2)\alpha(2)\psi_1(1)\beta(1) \quad (1-12)$$

是符合反对称性原理的〔注意，(1-12)式略去了归一化因子〕。因为若置换电子1和2，得到

$$\begin{aligned} P_{12}\Psi(1, 2) &= \psi_1(2)\alpha(2)\psi_1(1)\beta(1) - \psi_1(1)\alpha(1)\psi_1(2)\beta(2) \\ &= -\Psi(1, 2) \end{aligned} \quad (1-13)$$

(1-12)式也可用行列式形式表达：

$$\Psi(1, 2) = \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(2)\beta(2) \end{vmatrix} \quad (1-14)$$

这样的自旋轨道行列式叫斯雷特(Slater)行列式。

扩展一下，对于每一空间轨道为两个自旋相反的电子所占据的  $2n$  个电子的体系，其完全波函数可表示成如下行列式波函数的形式：



定谔方程。它的形式如下：

$$H\Psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi \quad (1-18)$$

式中 $\Psi$ 是坐标 $q$ 和时间 $t$ 的函数。

在处理包含时间的薛定谔方程时，也可以把波函数 $\Psi(q, t)$ 分解成仅包含坐标 $q$ 的波函数 $\Psi(q)$ 和仅包含时间的函数 $\phi(t)$ 的乘积加以处理。

### 1-1-5 能量表示式

如果将定态薛定谔方程的两边同乘以复共轭波函数 $\Psi^*$ ，并且积分遍及整个空间，即

$$\int \Psi^* H\Psi d\tau = \int \Psi^* E\Psi d\tau = E \int \Psi^* \Psi d\tau$$

则

$$E = \frac{\int \Psi^* H\Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \quad (1-19)$$

(1-19)式是量子力学的能量平均值的表示式。

## 1-2 价键理论的量子力学基础

### 1-2-1 氢分子的薛定谔方程

氢分子包含两个核和两个电子。运用波恩-奥本海默近似，原子核 $a$ 和 $b$ 被视为静止不动，并且核间距为 $R$ 。各粒子间的相对位置如图1-1所示。

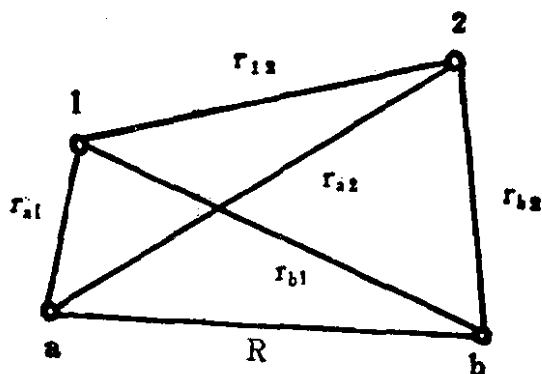


图1-1 氢分子的坐标

体系的动能算符：



$$T = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \sum_i \frac{1}{m_i} \nabla_i^2 = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2)$$

其中

$$\nabla_1^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2}$$

$$\nabla_2^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2}$$

势能算符:

$$V = -\frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} - \frac{e^2}{r_{b2}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R}$$

若采用原子单位, 则动能算符和势能算符可写成:

$$T = -\frac{1}{2} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2)$$

$$V = -\frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{b2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R}$$

所以, 氢分子的薛定谔方程为:

$$(T + V)\psi = E\psi$$

或者

$$\left[ -\frac{1}{2} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{b2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \right] \psi = E\psi$$

引入哈密顿算符  $H$ , 则上式简化为

$$H\psi = E\psi \tag{1-20}$$

### 1-2-2 变分函数的选择

1927年海特勒(Walter Heitler)和伦敦(Fritz London)首先运用变分法求得上述方程的近似解。